

⑫ 公開特許公報(A)

平3-263471

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 C 3/08  
C 09 D 11/02  
G 03 G 9/12

識別記号

PBU  
PTF

庁内整理番号

6904-4J  
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月22日

7144-2H G 03 G 9/12 311

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 着色剤組成物及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-61127

⑰ 出 願 平2(1990)3月14日

⑱ 発 明 者 津 布 子 一 男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑱ 発 明 者 倉 本 信 一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑱ 発 明 者 梅 村 和 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑱ 発 明 者 植 村 ひ で み 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 小松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

着色剤組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも顔料とフッ素系オイルを主成分とする着色剤組成物。
- (2) 少なくとも顔料とフッ素系オイルとからフラッシング法により請求項(1)記載の着色剤組成物を製造する方法。
- (3) 少なくとも顔料、フッ素系オイル、及びフミン酸、フミン酸塩又はフミン酸誘導体とからフラッシング法により請求項(1)記載の着色剤組成物を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用液体现像剤、塗料、印刷インキなどに使用される着色剤の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

例えばカーボンブラック、フタロシアニン

ブルー等の有機又は無機顔料を樹脂と混練し、粉砕することによって得られる塗料、印刷インキ等あるいは着色剤をトナーとして、高絶縁性で低誘電率の担体液中に均一分散してなる電子写真用液体现像剤は従来からよく知られている。だが、通常この着色剤は有機又は無機顔料が強い二次凝集を起こしているため、ボールミル、アトライター、熱ロールミル等でビヒクル中へ分散しても容易に一次粒子迄には分散できないものであった。

ところで、カーボンブラック等を水中に分散し、次に樹脂溶液と共に混練してカーボンブラックをとりまく水を樹脂溶液により置換せしめた後、水及び溶剤を除去することによって着色剤を製造するフラッシング法(特開昭58-80055号、特開昭58-14141)が知られている。

しかしながら、このフラッシング法でもカーボンブラックが親水性でないため水によく分散せず微粒化できない等、上記同様一次粒子迄に分散しにくいものであった。

(2)

このような従来のフラッシング法を用いて製造された着色剤を電子写真トナー粒子とし、電子写真用液体現像剤に使用した場合、担体液中での分散性が十分でないため、高濃度で階調性及び定着性の優れた画像を形成することは困難であった。

もっとも、かかるフラッシング法を採用した着色剤の製造法を改良するものとして (a)カーボンブラックなどの着色剤を水中に分散する際アニオン、ノニオン又はカチオン界面活性剤や高分子合成ポリマー分散剤等を添加する方法、(b)フミン酸、フミン酸塩又はフミン酸誘導体をもちいてカーボンブラックなどの着色剤を分散し、更に低分子量ポリエチレンや天然樹脂変性樹脂、ダンマル、コーバル、シエラック、ガムロジン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリオレフィンなどを混練し顔料粒子を被覆する方法（特開昭59-102258号公報）などが検討あるいは開示されている。

しかし、上記(a)の方法により得られた着色

剤は担体液中での分散性がいまだ十分でないといった欠点がある。又、上記(b)の方法により得られた着色剤は他の樹脂とのブレンドが必ずしも十分とはいえず、従って接着性、階調性や画像濃度に若干劣る欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は紙、木材、金属板などへの定着乃至接着、階調性や画像濃度が特に良好に行える電子写真用トナー、塗料、印刷インキ等に用いられる着色剤を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明物らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、顔料にフッ素系オイルあるいは更にフミン酸等を混合することが有効であることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、(1)少なくとも顔料とフッ素系オイルを主成分とする着色剤組成物、(2)少なくとも顔料とフッ素系オイルとからフラッシング法により前記(1)記載の着色剤組成物を製造する方法、(3)少なくとも顔料、フッ

- 3 -

- 4 -

素系オイル、及びフミン酸、フミン酸塩又はフミン酸誘導体とからフラッシング法により前記(1)記載の着色剤組成物を製造する方法である。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

まず、本発明で使用される顔料（カーボンブラック、有機顔料）には次のようなものを例示することができる。

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどいずれも使用でき、市販品としてプリンテックスG、スペシャルブラック15、スペシャルブラック4、スペシャルブラック4-B（以上デグサ社製）、三菱#44、#30、MA-11、MA-100（以上三菱カーボン社製）、ラーベン80、ラーベン40、コンダクテックスSC（以上コロンビアカーボン社製）、リーガル800、400、000、ブラックパールL（以上キャボット社製）が知られている。

有機顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、スカイブルー、ロー

- 5 -

ダミンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ビーコックブルーレーキ、ナフトールグリーンB、ナフトールグリーンY、ナフトールイエローS、リソールファーストイエロー2G、パーマネントレッド4R、プリリアントファーストスカーレット、ハンザイエロー、ペンジンイエロー、リソールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、プリリアントカーミン6B、パーマネントレッドP5R、ピグメントスカーレット3B及びボルドー10B等があげられる。

本発明に使用するフッ素系オイルは、炭化水素系オイルの水素をフッ素で置換したもので、好ましくはパーフルオロ系オイルである。これらのうちで特に好ましいものの例を物性値と共に表に示す。

- 6 -

(3)

フッ素系オイルの例	融(℃)	誘電率	耐電圧(kV-cm)
ヘキサフルオロシクロヘキサノール	108	1.88	10 <sup>3</sup> 以上
ヘキサフルオロシクロヘキサノール	101	1.88	10 <sup>3</sup> 以上
ヘキサフルオロシクロヘキサノール	142	1.85	10 <sup>3</sup> 以上
ヘキサフルオロシクロヘキサノール	160	1.99	10 <sup>3</sup> 以上
ヘキサフルオロシクロヘキサノール	176	1.90	10 <sup>3</sup> 以上

これらフッ素系オイルの使用量は顔料 1重量部に対し0.01~8.0重量部好ましくは0.1~2.0重量部が適当である。

なお、フッ素系オイルの一部を前記の例えば天然樹脂変性石炭樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、ダンマル、コーバル、シエラック、ガムロジン、硬化ロジン、エステルガムグリセリンエステル変性マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、更にはポリオレフィン、ポリオレフィンとの共重合体、ワックスなどに代替させることは可能であるが、その場合、樹脂(ワックス類を含む)全体の少なくとも50重量%はフッ素系オイルである必要がある。

本発明の一つは顔料がフッ素系オイル等で被覆された着色剤は、フラッシング法によって得

- 7 -

水液の0.1~80重量%混合し、ニーダー中でよく混合したものを、又はフミン酸類を加えない顔料含水液を、更にフッ素系オイル等と共にフラッシャーと呼ばれるニーダー中でよく混合する。これにより顔料の周りに存在する水がフッ素系オイル等によって置換される。これをニーダーより水を捨て、フッ素系オイル等に顔料が分散されたものを乾燥して塊を得る。次にこの塊を粉砕することにより着色剤の粉末が得られる。この着色剤は顔料が1次粒子の状態でフッ素系オイル等によって被覆されており、印刷インキ、塗料、静電写真用トナーなどに有用である。

例えば上記のようにして製造された着色剤を用いて静電写真用液体現像剤を調製するには、この着色剤をバインダー樹脂とともに担体液中に分散せしめればよい。

担体液としては、高絶縁性(電気抵抗10<sup>12</sup>Ω・cm以上)、低誘電率(誘電率3以下)の石油系脂肪族炭化水素、n-ヘキサン、リグロイン、

- 9 -

られるが、本発明の他の一つは顔料分散工程中に更にフミン酸、フミン酸塩又はフミン酸誘導体を使用して得られる。

フミン酸について説明すれば、フミン酸は石炭化度の低い泥炭、亜炭などの若年炭類に含まれているアルカリ可溶の不定形高分子有機酸である。このフミン酸は天然物と人工物(ニトロフミン酸を含む)に大別され、本発明ではいずれも使用可能である。フミン酸の工業製品は、分子量分布の違いによりCH型、CHA型及びCHN型があり、又、それぞれ酸型のもの或いは例えばNa、NH<sub>4</sub>等による塩型があり、いずれも使用可能である。

フミン酸、フミン酸塩又はフミン酸誘導体(以降「フミン酸類」という)は顔料によく吸着するため、一次粒子近似まで微粒化分散させることや分散安定性の向上(長期保存)に一層有利である。

着色剤は以上の原料を使用し次のようにして製造される。顔料含水液にフミン酸類を顔料含

- 8 -

n-ヘプタン、n-ペンタン、インドデカン、イソオクタンなどの他の、それらのハロゲン誘導体例えば四塩化炭素、パークロルエチレンなどがあげられる。なお、前記の石油系脂肪族炭化水素の市販品にはエキソン社製の、アイソパーE、アイソパーG、アイソパーL、アイソパーH、アイソパーK、ナフサNo.6、ソルベッソ100などがあるが、フッ素オイルを分散媒に用いたほうが、更に効果を発揮する。これらは単独で又は組合せて使用される。

次に実施例及び比較例を示す。

#### 実施例 1

水	500g
プリンテックス	80g
アルカリブルー	20g
フミン酸	10g

をフラッシャーでよく攪拌した後、更にパーフルオロシクロヘキサノール800gをフラッシャーに添加して溶解した。続いて加熱し、減圧して水分を除去し含水分0.50%の着色剤のペーストを得

- 10 -

た。

## 実施例 2 ~ 10

実施例 1 と同様の操作でそれぞれ原料だけを表 - 1 に示すものにかえて 9 種の着色剤を製造した。

**表-1**

項目	材 料	フッ素系オイル	フミン酸	樹 脂
2	MEA 100.50g	ルブロンF100 100g	ニトロ化増 10g	MBP 50g
3	"	"	"	-
4	"	ルブロンF100 500g	-	BE-89.50g
5	"	"	-	-
6	"	"	ニトロ化増F100 10g	-

〔注〕 MRP：日立化成社製のロダン変性マレイン酸樹脂に対する商品名

**B R-19: 三菱レイヨン社製のメチルメタクリレート樹脂に対する  
薬品名**

更にこれらの着色剤100gをポリラウリルメタクリレート／アクリル酸（90／10）50gとともにパーフルオロシクロヘキサン100gに添加し、ボールミルで72時間混練して濃縮トナーとし、これの50gを2gのパーフルオロシクロヘキサンに分散させて現像剤を調製した。

- 11 -

これらの現像剤を用いて市販の複写機（リコピー社製リコピーDT-1200）でコピーに供したところ表-2に示すような結果が得られた。

**表 - 2**

實施例	定着性	画像濃度	附調性
1	80.0	1.89	9
2	82.0	1.40	9
3	79.0	1.44	10
4	83.0	1.44	9
5	84.0	1.41	9
6	80.8	1.88	9

【注】定着性…  $A/B \times 100$

A はベタ画像濃度、B はベタ画像部をクロックメータ消しゴム試験機で5往復された後の画像濃度。

画像濃度…マクベス社製の反射濃度計RD-514で画像濃度のベタ部を測定したもの。

**階調性** …コダックグレースケール  
20回をコピーし、階調再現  
性を評価する。濃度差の有  
無を目視で判定する。

- 12 -

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の良好な附着性、画像濃度、定着性能を有している。又、顔料として特にカーボンブラックを用いた場合には黒色度が一層高められるが、これは本発明のブラッシング着色剤において、カーボンブラックがよく分散されていることを示すものと考えられる。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美 紀雄

- 13 -